ÜBER EINE NEUE SYNTHESE

DES SYMMETRISCHEN

TETRAAMIDOBENZOLS

UND

EINIGER DERIVATE DESSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ARNOLD SCHEDLER

AUS KRUMMENAU (ST. GALLEN).

BASEL, 1897

FR. REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

St. Albanvorstadt 15.

ÜBER EINE NEUE SYNTHESE

DES SYMMETRISCHEN

TETRAAMIDOBENZOLS

UND

EINIGER DERIVATE DESSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ARNOLD SCHEDLER

AUS KRUMMENAU (ST. GALLEN).

BASEL, 1897

FR. REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

St. Albanvorstadt 15.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0058

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

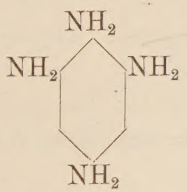
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor *Nietzki*, für den bewährten Rat, mit dem er mich bei der Ausführung dieser Arbeit so hilfreich unterstützte, meinen tiefgefühlten, aufrichtigen Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die Benzolderivate unterscheiden sich von denen der Fettchemie wesentlich durch die festere Bindung ihrer Substituenten; es gilt dies besonders von den Halogensubstitutionsprodukten. Während z. B. das Chloratom des Chlormethyls sich leicht gegen basische oder saure Reste austauscht, ist das Chlor des Chlorbenzols hiezu nicht befähigt, erlangt aber diese Fähigkeit durch die Anwesenheit anderer, insbesonders saurer Gruppen in Ortho- und Parastellung.

So reagiert das Halogen beim Ortho- und Paranitrochlorbenzol bereits gegenüber basischen Aminen, wird aber äusserst reaktionsfähig beim α Dinitrochlorbenzol und noch mehr beim Trinitrochlorbenzol oder Pikrylchlorid. Condensieren wir dieselben mit Ammoniak, so tauscht sich das Chloratom gegen die Amidogruppe aus und wir können so zu mehrfach amidierten Benzolderivaten gelangen.

Auf diesem Wege haben inzwischen *Nietzki* und *H. Hagenbach*[1]) aus dem Pikrylamin, dem Condensationsprodukt des Trinitrochlorbenzols mit Ammoniak, das unsymmetrische Tetraamidobenzol:



dargestellt.

Von Interesse sind ferner die Einwirkungsprodukte, besonders des Dinitrochlorbenzols auf Amine der Benzolreihe, da sie uns die mannigfaltigsten Synthesen substituierter

[1]) Inaug.-Diss., Basel 1897.

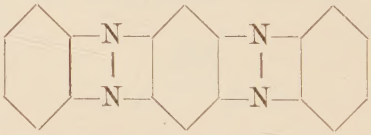
Diphenylamine ermöglichen, die uns sodann zu den interessanten Klassen der Indamine und Azine führen.

Es sind nun besonders *Nietzki* und seine Mitarbeiter, die diesen Weg einschlugen, indem sie zeigten, wie zugleich in Ortho- und Parastellung amidierte Diphenylamine (wie man sie erhält durch Condensation von Dinitrochlorbenzol mit Aminen der Benzolreihe) durch Oxydation in Azine übergeführt werden können. Auf diese Weise stellte *Ernst*[1]) aus dem Triamidodiphenylamin das symmetrische Diamidophenazin:

Lindgaard[2]) den gleichen Körper aus dem Tetraamidodiphenylamin dar.

Uns lag nun der Gedanke nahe, analog dem Dinitromonochlorbenzol ein nitriertes Dichlorbenzol mit zwei austauschfähigen Chloratomen darzustellen, durch Condensation desselben mit Ammoniak zu mehrfach amidierten Benzolen, ferner durch Kuppelung mit aromatischen Aminen zu analogen Derivaten der Phenylendiaminreihe zu gelangen, die sich dann eventuell zu Doppelazinen oxydieren liessen.

Ein dem Phenazin entsprechendes Triphendiazin der Form:



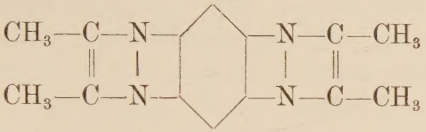
ist noch nicht bekannt, wohl aber Analoge des entsprechenden Dichinoxalins.

Es gehören zweifelsohne hieher die von *Nietzki* und *Müller*[3]) dargestellten Einwirkungsprodukte der Ortho-

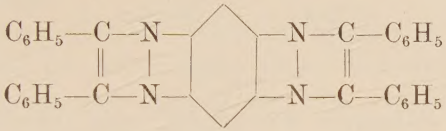
---

[1]) Berichte XXIII, 1852.
[2]) Inaug.-Diss., Basel 1893.
[3]) Berichte XXII, 442, 444.

diketone auf das symmetrische Tetraamidobenzol, das Tetrametyldichinoxalin

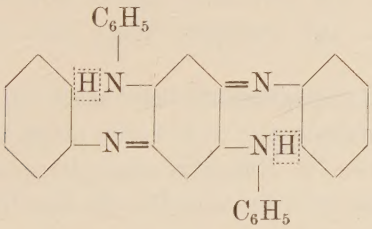


und das Tetraphenyldichinoxalin



Als Derivate des Triphendiazins müssen aber nach *Fischer* und *Hepp*[1]) einige Farbstoffe angesehen werden, die *Caro* und *Witt* entdeckten und die jetzt allgemein unter dem Namen der „Fluorindine“ bekannt sind.

Witt erhielt sein Fluorindin aus Azophenin:

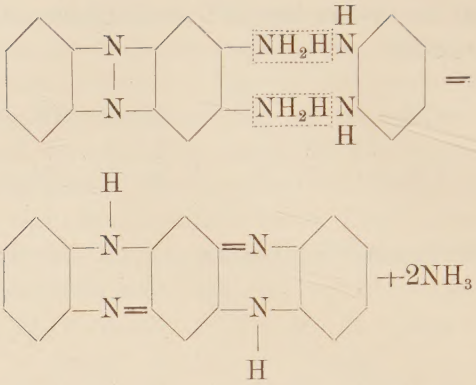


indem dasselbe beim Erhitzen Wasserstoff abspaltet, unter beidseitiger Ringschliessung. Es ist dies offenbar das Diphenylderivat eines Körpers, den *Caro* darstellte, indem er das Diamidophenazin von Griefs mit salzsaurem Orthophenylendiamin erhitzte.

Die Reaktion geht hiebei nach *Fischer* und *Hepp* unter Abspaltung zweier Molekel Ammoniak folgenderweise vor sich:

---

[1]) Berichte XXIII, 2789.

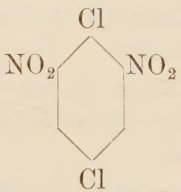


Dieses einfachste Fluorindin, von *Fischer:* „Homofluorindin“ genannt, wäre also nichts anderes, als ein Dihydroderivat des noch unbekannten, oben erwähnten Triphendiazins und müsste durch Oxydation in dasselbe überzuführen sein.

Wir hofften nun auf Grund dieser aufgestellten Constitutionsformen zu einem der erwähnten Körper zu gelangen, wie zu den einfachen Azinen mittelst des Dinitrochlorbenzols, so auf analogem Wege mit einem nitrierten Dichlorbenzol.

Nitrierte Halogenbenzole, die mehr als ein Atom Halogen glatt austauschten, waren uns nicht bekannt.

Es hatte bereits *Rütgers*[1]) das Paradichlorbenzol nitriert, allein das so erhaltene Paradichlordinitrobenzol von der Form:



konnte unsern Zwecken nicht dienlich sein, und dies um so weniger, da es, wie *Rütgers* gezeigt, nur ein austauschfähiges Chloratom besitzt.

[1]) Inaug.-Diss., Basel 1893.

Ungleich günstiger musste das entsprechende Nitroprodukt des Metadichlorbenzols sein, bei dem der Eintritt der zwei Nitrogruppen in Ortho- und Parastellung zu den zwei Chloratomen vorauszusehen war, und das infolge dessen zwei austauschfähige Chloratome besitzen musste.

Körner[1]), der diesen Körper zuerst darstellte, untersuchte ihn in dieser Hinsicht nicht und erwähnt bloss die Verseifung des einen Chloratoms beim Behandeln mit wässeriger Kalilauge.

Dass jedoch wirklich beide Chloratome sich austauschen, ist im Verlauf der Arbeit ersichtlich. Wir haben dieselben successive durch den Ammoniak-, den Anilido- und den Paraphenylendiaminrest ersetzt.

Während wir nun in der That so zu einem Tetraamidobenzol gelangten, das sich mit dem von *Nietzki* und *E. Hagenbach*[2]) dargestellten symmetrischen, als völlig identisch erwies, war es uns nicht möglich, durch Oxydation weiterer Reduktionsprodukte das erwähnte Triphendiazin oder ein Fluorindin zu erhalten.

Das Ausgangsmaterial

bildete, wie bereits erwähnt, das *Metadichlorbenzol*, das wir uns folgenderweise verschafften:

Ausgehend vom *Metanitroanilin* führten wir dasselbe durch Diazotieren nach der Sandmeyer'schen Reaktion ins *Metanitrochlorbenzol* über. Dies wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure zum *Metachloranilin* reduziert, und hernach die Amidogruppe nach der Vorschrift von Sandmeyer durch Chlor ersetzt, unter Bildung von *Metadichlorbenzol*.

---

[1]) Jahresberichte 1875, 317.

[2]) Berichte XX, 333.

Experimenteller Teil.

Dinitrometadichlorbenzol.

Zehn Teile concentrierte Schwefelsäure, vier Teile rauchende Salpetersäure wurden am Rührwerk bei gewöhnlicher Temperatur gemischt und nun langsam ein Teil Metadichlorbenzol zutröpfeln gelassen. Dasselbe löst sich auf und bald scheidet sich das Nitroprodukt als dunkelrotes Öl, auf der Flüssigkeit schwimmend, ab.

Ist alles Dichlorbenzol zugesetzt, so wird das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit auf dem Wasserbade digeriert und dann auf Eis gegossen. Hiebei scheidet sich das Dinitrodichlorbenzol als hellgelbe Krystallmasse aus.

Das Dinitroprodukt lässt sich so in quantitativer Ausbeute erhalten.

Es wird aus Alkohol umkrystallisiert und liefert so citronengelbe, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 103° C.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Resultate:

I. 0,213 gr Substanz gaben 0,2376 gr Kohlensäure und 0,0254 gr Wasser.

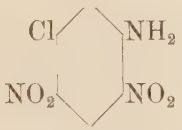
II. 0,1988 gr Substanz gaben 21,3 ccm Stickstoff bei 18° und 740 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$		Gefunden: I.	II.
% C	30,39	30,42 % C	—
% H	0,84	1,32 % H	—
% O	27,00	—	—
% N	11,82	—	12,29 % N
% Cl	29,95	—	—
	100,00		

Das vorliegende Produkt ist nun, wie schon sein Schmelzpunkt zeigt, mit dem von *Körner* dargestellten vollständig identisch. Wie wir sehen werden, sind beide Chloratome dieses Körpers austauschfähig.

Besonders ist das erste Chloratom sehr beweglich, allein auch das zweite lässt sich mit Leichtigkeit austauschen, hauptsächlich bei der Einwirkung auf basische Amine.

Dinitroamidochlorbenzol.



Dinitrodichlorbenzol reagiert äusserst leicht mit Ammoniak, unter Ersetzung der Chloratome durch die Amidogruppe.

Zur Substitution des ersten Chloratoms wurde folgenderweise verfahren.

In eine heisse Lösung von Dinitrodichlorbenzol in ziemlich viel Alkohol giebt man langsam concentriertes Ammoniak. Die Flüssigkeit färbt sich rot und nach einigem Erhitzen auf dem Wasserbad, unter stetem Zusatz von Ammoniak, fällt ein gelber, krystalliner Körper aus. Man lässt nun erkalten, saugt die Krystalle ab und wäscht das Produkt mit Alkohol und Wasser aus.

Mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, zeigt der Körper einen Schmelzpunkt von 174° C.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Produktes bestätigt den Austausch des einen Chloratomes gegen die Amidogruppe.

Sie lieferte folgende Resultate:

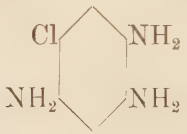
I. 0,1909 gr Substanz gaben 0,2336 gr Kohlensäure und 0,0495 gr Wasser.

II. 0,1508 gr Substanz gaben 25,5 ccm Stickstoff bei 16° und 745 mm Druck.

III. 0,2312 gr Substanz gaben 0,1470 gr Chlorsilber.

Berechnet für: $C_6H_2ClNH_2(NO_2)_2$		Gefunden: I.	II.	III.
% C	33,10	33,36 % C	—	—
% H	1,85	2,88 % H	—	—
% O	29,42	—	—	—
% N	19,31	—	19,67 % N	—
% Cl	16,32	—	—	15,84 % Cl
	100,00			

Triamidochlorbenzol.



Das Dinitroamidochlorbenzol lässt sich leicht folgenderweise reduzieren:

In eine kalte Lösung von Zinnchlorür in concentrierter Salzsäure, bei Anwesenheit von überschüssigem, metallischem Zinn, wird der Nitrokörper, fein zerrieben und in kleinen Portionen eingetragen und geht so langsam, klar in Lösung. Zum Schluss der Reaktion wird auf dem Wasserbad noch kurze Zeit erhitzt.

Auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure fällt das Zinndoppelsalz der Reduktionsbase als helle Krystallmasse aus.

Diese wird abgesaugt, in wenig Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entzinnt. Das Filtrat

wird wenig eingedampft und das salzsaure Reduktionsprodukt mit alkoholischer Salzsäure ausgefällt.

Die Krystalle werden gereinigt, indem man sie mehrmals in wenig Wasser löst und mit alkoholischer Salzsäure wieder fällt. Man erhält so farblose, kleine Nadeln, die jedoch an der Luft durch Oxydation bald violett werden.

Das Chlorhydrat ist äusserst löslich in Wasser, ziemlich in concentrierter Salzsäure, wird hingegen von Alkohol und alkoholischer Salzsäure aus seinen Lösungen gefällt.

Zur Analyse bei 100° C. getrocknet, bildet der Körper das einsäurige Salz des Triamidochlorbenzols.

I. 0,1832 gr Substanz gaben 35 ccm Stickstoff bei 16° und 740 mm Druck.

II. 0,2138 gr Substanz gaben 0,3205 gr Chlorsilber.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_6H_8 \cdot Cl N_3 \cdot HCl$	I.	II.
% N 21,65	22,07 % N	—
% Cl 36,60	—	37,08 % Cl

Reaktion. Wird die Lösung des salzsauren Salzes mit Eisenchlorid versetzt, so färbt sie sich tiefrot und es fällt sofort ein unlösliches, braunrotes Oxydationsprodukt aus.

Sulfat des Triamidochlorbenzols.

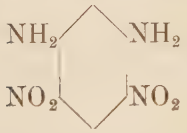
Löst man das salzsaure Salz in wenig Wasser, versetzt die Lösung mit einem Gemisch von gleichen Volumteilen concentrierter Schwefelsäure und Alkohol, so krystallisiert beim Stehenlassen das Sulfat in langen, farblosen Nadeln aus.

Zur Reinigung werden dieselben nochmals in wenig Wasser gelöst und auf gleiche Weise mit Alkohol und Schwefelsäure versetzt. Die Schwefelsäurebestimmung des bei 100° C. getrockneten Körpers ergab die Anwesenheit des zweisäurigen Salzes.

0,2783 gr Substanz gaben 0,3638 gr schwefelsauren Baryt.

Berechnet	Gefunden:
für $C_6H_8N_3 \cdot Cl \cdot 2H_2SO_4$	
$\%_0 H_2SO_4$: 55,44	54,98 $\%_0 H_2SO_4$

Diamidodinitrobenzol.



Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak unter Druck, lassen sich beide Chloratome des Dinitrodichlorbenzols durch die Amidogruppe ersetzen.

Zu diesem Zwecke schloss ich das oben erwähnte Dinitroamidochlorbenzol mit alkoholischem Ammoniak im Ueberschuss im zugeschmolzenen Rohr ein und hielt dasselbe 3—4 Stunden auf 150° C.

Das so entstandene Produkt wurde mit heissem Alkohol uud Wasser ausgewaschen und ergab sich vollständig chlorfrei.

Es ist äusserst schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig und wurde aus Anilin umkrystallisiert.

Es bildet so dunkelgelbe Nädelchen, die bei 260° noch nicht schmelzen. Die Analyse des bei 150° getrockneten Produktes bestätigte die oben erwähnte Formel:

I. 0,2305 gr Substanz gaben 0,3051 gr Kohlensäure und 0,0703 gr Wasser.

II. 0,2287 gr Substanz gaben 54,6 ccm Stickstoff bei 11° und 740 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_2(NO_2)_2$		Gefunden: I.	II.
% C	36,36	36,09 % C	—
% H	3,04	3,39 % H	—
% O	32,32	—	—
% N	28,28	—	28,41 % N
	100,00		

Nietzki und *E. Hagenbach*[1]) stellten zum ersten Mal diesen Körper dar, durch Nitrieren und nachheriges Verseifen von Diacetylmetaphenylendiamin.

[1]) Berichte XX, 333.

Ungleich deutlicher offenbart sich jedoch die Identität dieses Produktes mit dem von obigen Forschern dargestellten in dem besser charakterisierten Reduktionsprodukt.

Tetraamidobenzol.

Die Reduktion des Dinitrodiamidobenzols gelingt leicht, wenn man dasselbe mit Alkohol angeschlemmt, in eine heisse Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure bei Anwesenheit von überschüssigem Zinn einträgt. Der Nitrokörper löst sich hiebei auf und nach dem Abdampfen des Alkohols fällt auf Zusatz von Salzsäure das salzsaure Tetraamidobenzol als weisse Krystallmasse aus.

Um dasselbe zinnfrei zu erhalten, wird es in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und aus dem concentrierten Filtrat das Chlorhydrat in weissen Nädelchen ausgefällt.

Das Produkt erweist sich als identisch mit dem von *Nietzki* und *E. Hagenbach*[1]) dargestellten symmetrischen Tetraamidobenzol.

Mit Eisenchlorid liefert es, wie jenes, ein in braunschillernden Nädelchen ausfallendes Oxydationsprodukt, das Diamidodiimidobenzol, das mit Salpetersäure ein grünes Nitrat bildet. Ebenso ist für dasselbe das Tetraamidophenazin charakteristisch, welches aus dem Tetraamidobenzol durch Oxydation mit Luftsauerstoff bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht.

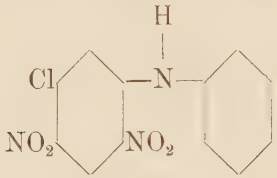
Wenn nun im Voraus schon der Eintritt der Nitrogruppen in Ortho- und Parastellung zu den zwei Chloratomen des Metadichlorbenzols anzunehmen war, so finden

---

[1]) Berichte XX, 333.

wir durch die Ueberführung des Dinitrometadichlorbenzols in das symmetrische Tetraamidobenzol diese Voraussetzung und mithin die symmetrische Constitution des Dinitrometadichlorbenzols hinlänglich bestätigt.

Dinitrochlordiphenylamin.



Wie durch die Amidogruppe, so lassen sich auf gleiche Weise beide Chloratome des Dinitrometadichlorbenzols successive durch den Anilinrest ersetzen, je nachdem man einen Ueberschuss vom einen oder andern Reagens in Reaction bringt.

Zur Substitution des ersten Chloratoms giebt man eine Molekel Anilin, in Alkohol gelöst, zu einer alkoholischen Lösung einer Molekel Dinitrodichlorbenzol in geringem Ueberschuss. Die Bindung der freiwerdenden Salzsäure geschieht mit entwässertem Natriumacetat.

Es fällt nun schon in der Hitze ein orange gefärbtes, krystallines Produkt aus. Nach dem Erkalten wird dasselbe abgesaugt und mit Alkohol und Wasser ausgewaschen. Der so erhaltene Körper löst sich schwer in Alkohol und Essigäther, wird aber von Eisessig sehr leicht aufgenommen.

Aus Eisessig unkrystallisiert liefert er orangegelbe Täfelchen vom Schmelzpunkt 138° C.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz bestätigte die oben angeführte Formel:

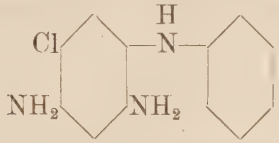
I. 0,2948 gr Substanz gaben 0,5337 gr Kohlensäure und 0,1136 gr Wasser.

II. 0,239 gr Substanz gaben 30,2 ccm Stickstoff bei 9° und 733 mm Druck.

III. 0,2234 gr Substanz gaben 0,112 gr Chlorsilber.

Berechnet für $C_{12}H_8O_4N_3Cl$		Gefunden: I.	II.	III.
% C	49,05	49,36 % C	—	—
% H	2,72	3,13 % H	—	—
% O	21,80	—	—	—
% N	14,31	—	14,81 % N	—
% Cl	12,12	—	—	12,43 % Cl
	100,00			

Diamidochlordiphenylamin.



Wird das Dinitrochlordiphenylamin, mit Wasser angeschlemmt, in kleinen Portionen in einen dünnen Brei von Eisenpulver und verdünnter Salzsäure (1:10) eingetragen, so geht es unter Reduktion in Lösung. Aus der mit Soda neutralisierten Reaktionsmasse lässt sich die Reduktionsbase durch Aufkochen mit Wasser ausziehen. Sie bildet, aus Wasser umkrystallisiert, lange, farblose Nadeln.

Ueber 100 ° erhitzt werden dieselben braun und zersetzen sich, schmelzen aber erst bei 210—215 ° C.

Zur Analyse wurden sie daher im Exsiccator zum constanten Gewicht getrocknet. Die Analyse ergab die Bestätigung der obigen Formel:

I. 0,1562 gr Substanz gaben 0,3629 gr Kohlensäure und 0,0814 gr Wasser.

II. 0,1166 gr Substanz gaben 18 ccm Stickstoff bei 11 ° und 746 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_3Cl$		Gefunden: I.	II.
% C	61,80	62,04 % C	—
% H	5,15	5,78 % H	—
% N	18,03	—	18,29 % N
% Cl	15,02	—	—
	100,00		

Diacetyldiamidochlordiphenylamin.

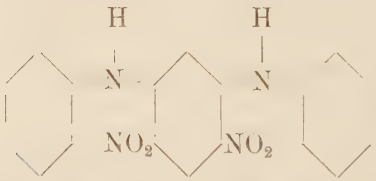
Zur Darstellung des Acetylproduktes mischt man die freie Base mit entwässertem Natriumacetat, übergiesst mit Essigsäureanhydrit und erwärmt kurze Zeit unter Rückflusskühlung. Nach beendeter Reaktion giebt man Alkohol zu, verdampft die Essigsäure auf dem Wasserbad, versetzt wieder mit Alkohol und dampft zur Trockne. Der Rückstand wird nun mit Wasser aufgekocht und das Acetylprodukt lässt sich so als krystallinische Masse abscheiden.

Das Produkt wird mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und liefert so farblose Nadelbüschel, die bei 230 ° schmelzen.

Die mit der, bei 110° getrockneten Substanz vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab die Anwesenheit des Diacetylproduktes.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{16}H_{16}O_2N_3Cl$	
% N 13,20	13,32 % N

Dinitrodiphenylmetaphenylendiamin.



Wird Dinitrodichlorbenzol, oder das erste Einwirkungsprodukt des Anilins auf dasselbe (das Dinitrochlordiphenylamin) in überschüssigem Anilin gelöst und längere Zeit (ca. eine Stunde) gelinde erhitzt, so erfolgt die Substitution beider Chloratome durch den Anilinrest.

Beim Abkühlen krystallisiert das Reaktionsprodukt in langen Nadeln aus. Diese werden abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und Alkohol ausgewaschen.

Das so erhaltene Produkt löst sich äusserst wenig in Alkohol, etwas mehr in Eisessig, Benzol und Anilin.

Aus Benzol umkrystallisiert, liefert es orangerote, flache Tafeln vom Schmelzpunkt 186° C., die zur Analyse bei 150° getrocknet wurden.

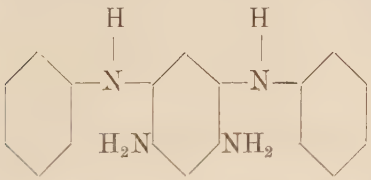
Die Analyse bestätigte den Eintritt zweier Anilinreste.

I. 0,2769 gr Substanz gaben 0,6228 gr Kohlensäure und 0,1109 gr Wasser.

II. 0,1872 gr Substanz gaben 27,6 ccm Stickstoff bei 27° und 742 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4N_4$		Gefunden: I.	II.
% C	61,71	61,33 % C	—
% H	4,00	4,46 % H	—
% O	18,29	—	—
% N	16,00	—	16,45 % N
	100,00		

Diamidodiphenylmetaphenylendiamin.



Die Reduktion des Nitrokörpers gelingt leicht, besonders bei der Anwesenheit grösserer Mengen Alkohol. Ich verfuhr folgenderweise:

Das Nitroprodukt wird fein zerrieben, mit Alkohol angeschlemmt, und in kleinen Portionen in eine heisse Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure bei Anwesenheit von freiem Zinn eingetragen. Hiebei geht es langsam in Lösung und in dem Masse scheidet sich bald das Zinndoppelsalz des salzsauren Reduktionsproduktes in kleinen, perlmutterglänzenden Tafeln ab.

Ist alles eingetragen, so verjagt man durch Eindampfen auf dem Wasserbad den Alkohol, lässt erkalten und fällt mit Salzsäure das Reduktionsprodukt vollständig aus.

Zur Gewinnung der reinen Reduktionsbase wird das Zinndoppelsalz in Wasser gelöst und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Aus dem Filtrat verjagt man durch Kochen den Schwefelwasserstoff und fällt mit Ammoniak die Base als weisse Krystallmasse aus.

Dieselbe löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Toluol und wurde zur Analyse aus letzterem Mittel umkrystallisiert. Sie bildet dann kleine, farblose Nädelchen, die bei 207° C. schmelzen.

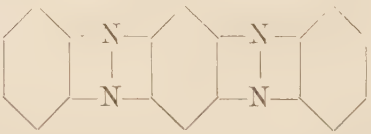
Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigt die oben angeführte Formel:

I. 0,1699 gr Substanz gaben 0,4620 gr Kohlensäure und 0,1030 gr Wasser.

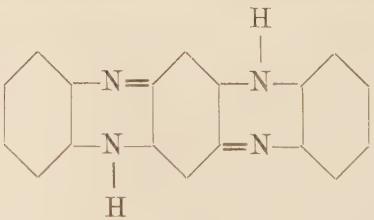
II. 0,1601 gr Substanz gaben 27,4 ccm Stickstoff bei 13° und 735 mm Druck.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{18}H_{18}N_4$	I.	II.
% C 74,49	74,15 % C	—
% H 6,20	6,73 % H	—
% N 19,31	—	19,84 % N

Wie bereits eingangs bemerkt, hoffte ich nun durch Oxydation dieses Körpers zum Triphendiazin:



oder seinem Dihydroderivat, dem „Homofluorindin“ Fischers



zu gelangen.

Diese Base jedoch zeichnet sich durch sehr grosse Beständigkeit, besonders gegenüber Oxydationsmitteln aus, und deshalb waren auch alle meine Versuche ohne Erfolg, indem sie weder mit Eisenchlorid, noch mit verdünnter Kalibichromatlösung wesentliche Veränderung zeigte, auch von Braunstein in ammoniakalischer Lösung sich nicht oxydieren liess, und selbst beim Destillieren mit Bleioxyd zum grossen Teil unverändert überging, ohne dass in einem Fall die für diese Klasse so typische Fluoreszenz der alkoholischen oder ätherischen Ausschüttelungen oder die charakteristischen Farbenreaktionen mit Schwefelsäure zu beobachten gewesen wären.

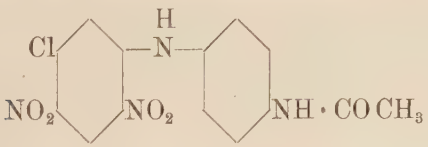
Versuchsweise stellte ich noch einige andere Condensationsprodukte dar, um die Einwirkung meines Dinitrodichlorbenzols auf verschiedene Amine zu studieren.

So liefert:

Dinitrodichlorbenzol mit Paraamidoacetanilid,

wenn äquimoleculare Mengen mit einander in Reaktion treten, ein:

Dinitrochloracetylparaamidodiphenylamin.



Orange gefärbte Tafeln vom Schmelzpunkt 184° C.

Die Stickstoffbestimmung des aus Eisessig umkrystallisierten Produktes stimmt auf die Formel:

$C_6H_2Cl(NO_2)_2NH \cdot C_6H_4NH \cdot CO\,CH_3$

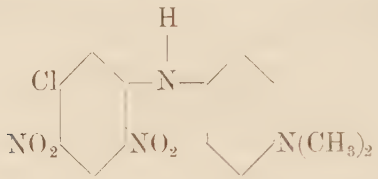
0,2134 gr Substanz gaben 28,4 ccm Stickstoff bei 7° und 743 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
% N 16	15,93 % N

Dinitrodichlorbenzol und Dimetylparaphenylendiamin

liefern unter gleichen Bedingungen ein bei 208° C. schmelzendes:

Dinitrochlordimetylparaamidodiphenylamin.



Dasselbe bildet grünschillernde, dunkelbraune Krystalle, die in Alkohol leichter sich lösen als das vorhergehende Produkt.

Die vorgenommene Stickstoffbestimmung des aus Alkohol umkrystallisierten und bei 100° getrockneten Körpers stimmt hinlänglich genau auf die Formel:

$$C_6H_2 \cdot Cl(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$$

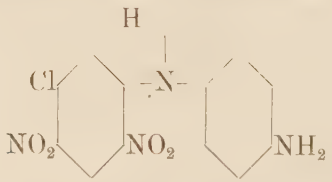
0,3080 gr Substanz gaben 45,2 ccm Stickstoff bei 13° und 728 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
16,64 % N	16,85 % N

Dinitrodichlorbenzol und Paraphenylendiamin

reagieren ähnlich dem Anilin und ermöglichen die successive Substitution des einen und andern Chloratoms.

Paraamidodinitrochlordiphenylamin



wird erhalten, wenn man 1 Mol. Dinitrodichlorbenzol in geringem Ueberschuss und 1 Mol. Paraphenylendiamin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat in

der Wärme condensiert. Es bildet flache, dunkelbraune Nadeln von rubinrotem Glanze.

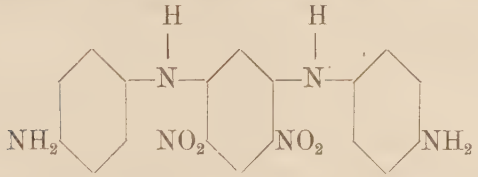
Es ist schwer löslich in Alkohol und wurde zur Analyse daraus unkrystallisiert.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 186° C. Die mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommene Stickstoffbestimmung bestätigte die obige Formel:

0,2838 gr Substanz gaben 45,2 ccm Stickstoff bei 11° und 724 mm Druck.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{12}H_9O_4N_4Cl$	
% N 18,16	18,32 % N

Diamidodiphenyldinitrometaphenylendiamin.



Zur Einführung des zweiten Phenylendiaminrestes verfährt man folgenderweise:

Das erste Einwirkungsprodukt von Paraphenylendiamin auf Dinitrodichlorbenzol, wird mit Natriumacetat und dem gleichen Gewichtsteil Paraphenylendiamin innig vermengt und mit wenig Alkohol zu einem dünnflüssigen Brei angerührt. Das Ganze wird nun unter Rückflusskühlung 2—3 Stunden nicht zu stark erhitzt.

Das beim Abkühlen sich ausscheidende Produkt wird mit Wasser aufgekocht, filtriert und ihm dann mit heissem Alkohol das noch unveränderte Paraphenylendiamin entzogen.

Das so erhaltene chlorfreie Produkt wird von Alkohol nur spurenweise gelöst, leichter aber von Eisessig, Benzol oder Anilin aufgenommen.

Aus Anilin umkrystallisiert bildet es filzige, braune

Nädelchen, die bei 150° getrocknet wurden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 248° C.

Die Analyse bestätigte die oben erwähnte Formel:

I. 0,2134 gr Substanz gaben 0.4438 gr Kohlensäure und 0,0859 gr Wasser.

II. 0,1544 gr Substanz gaben 29.3 ccm Stickstoff bei 8° und 736 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4N_6$	Gefunden: I.	II.
% C 56,84	56,70% C	—
% H 4,21	4,47% H	—
% O 16,85	—	—
% N 22,10	—	22,43% N
100,00		

Die Reduktion des Dinitrodichlorbenzols

wurde folgenderweise bewerkstelligt:

50 gr Eisenpulver wurden mit verdünnter Salzsäure (1 Teil HCl:10 Teil H_2O) zu einem dünnen Brei angerührt, und sobald das erste Aufschäumen vorüber ist, der Dinitrokörper, mit Wasser angeschlemmt, langsam eingetragen. Beim Erwärmen geht er in Lösung unter Reduktion der Nitrogruppen. Ist alles zugegeben, so wird das Reaktionsgemisch alkalisch gemacht, mit Wasser aufgekocht und heiss filtriert. Die Base fällt hiebei in grossen, farblosen Blättern aus. Dieselben werden aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

Die mit dieser Base vorgenommenen Bestimmungen zeigten jedoch bald, dass dieselbe nicht als einheitliches Produkt vorlag; ebensowenig war es mir möglich, dieselbe von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Der Schmelzpunkt variierte zwischen 140—145°. Vorgenommene Bestimmungen ergaben einen Chlorgehalt von 18 22%, woraus hervorgeht, dass auf jeden Fall bei der Reduktion das eine Chloratom ausgetreten ist.

Anhang.

Im Anschluss an diese Abkömmlinge des Dinitrodichlorbenzols seien noch einige Derivate des gewöhnlichen Trinitrochlorbenzols oder Pikrylchlorids erwähnt.

Da inzwischen *H. Hagenbach*[1]) durch Reduktion des Pikrylamins das unsymmetrische Tetraamidobenzol dargestellt hatte, versuchte ich durch Condensation von Pikrylchlorid mit Aminen einige Phenylderivate dieses Tetraamidobenzols darzustellen.

Es hatte nun bereits *Lindgaard*[2]) das Pikrylchlorid direkt mit Paraphenylendiamin gekuppelt, um durch Oxydation dessen Reduktionsproduktes zu einem Triamidophenazin zu gelangen.

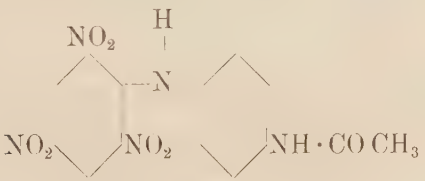
Ich nahm den gleichen Versuch auf.

Pikrylchlorid und Paraphenylendiamin.

Durch direkte Einwirkung von Pikrylchlorid auf Paraphenylendiamin gelang es nicht, ein einheitliches Produkt darzustellen, indem sich neben dem primären Trinitroamidodiphenylamin stets auch ein sekundäres, entstanden durch Einwirkung zweier Mol. Pikrylchlorid auf ein Mol. Paraphenylendiamin bildete.

Dies zu verhüten, condensierte ich Pikrylchlorid und Acetylparaphenylendiamin zu einem:

Acetylamidotrinitrodiphenylamin.



[1]) Basel, Inaug.-Diss., 1897.
[2]) Basel, Inaug.-Diss., 1893.

In eine alkoholische, heisse Lösung von 1 Mol. Acetylparaphenylendiamin wurde unter Umschütteln eine solche von 1 Mol. Pikrylchlorid gegeben bei Anwesenheit von Natriumacetat. Hiebei fällt schon in der Hitze das Condensationsprodukt in kleinen, grünlichschillernden Tafeln aus. Dasselbe löst sich nur spurenweise in Alkohol und Essigäther, etwas mehr in Eisessig.

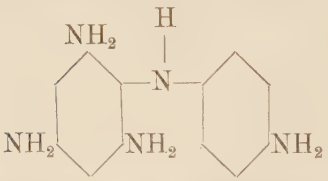
Zur Analyse wurde es aus Eisessig umkrystallisiert und bei 120° getrocknet.

Die ausgeführte Stickstoffbestimmung bestätigte unsere Formel:

0.1972 gr Substanz gaben 30,2 ccm Stickstoff bei 15° C. und 738 mm Druck.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{14}H_{11}O_7N_5$	
% N 19,39	19,71 % N

Tetraamidodiphenylamin.



Das Condensationsprodukt, fein zerrieben und mit Alkohol angeschlemmt, wird in eine heisse Lösung von Zinnchlorür in concentrierter Salzsäure, bei Anwesenheit von überschüssigem, freien Zinn, in kleinen Portionen eingetragen. Ist alles eingetragen und vollständig in Lösung gegangen, so wird die Reaktionsflüssigkeit concentriert. Durch Einleiten von Salzsäure und längeres Stehenlassen der Flüssigkeit lässt sich das salzsaure Reduktionsprodukt in Form seines Zinnchlorürdoppelsalzes zur Abscheidung bringen. Dies wird in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das Filtrat eingedampft. Bei genügender Concentration fällt beim Einleiten von Salzsäure das Chlor-

hydrat des Tetraamidodiphenylamins in nadelförmigen, farblosen Krystallen aus.

Dieselben sind äusserst löslich in Wasser, ziemlich löslich in Salzsäure und wurden durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Es hatte bereits *Lindgaard* das Trinitroamidodiphenylamin reduziert, da es aber wegen seiner Löslichkeit in Salzsäure schwer abzuscheiden und überdies sehr unbeständig war, unterliess er dessen Analyse.

Zu diesem Zwecke trocknete ich das Salz im Exsiccator über gebranntem Kalk zum constanten Gewicht.

Die Analyse ergab, dass die Acetylgruppe sich bei der Reduktion abgespalten hatte und dass das Tetraamidodiphenylamin als dreisäuriges Chlorhydrat vorlag.

I. 0.3138 gr Substanz gaben 0,4889 gr Kohlensäure und 0,1528 gr Wasser.

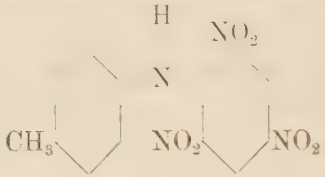
II. 0.2510 gr Substanz gaben 44,8 ccm Stickstoff bei 19° und 750 mm Druck.

III. 0.2753 gr Substanz gaben 0.3438 gr Chlorsilber; 0,272 gr Substanz gaben 0,3399 gr Chlorsilber.

Berechnet für $C_{12}H_{15}N_5 \cdot 3HCl$		Gefunden: I.	II.	III.
% C	42,54	42,31 % C	—	—
% H	5,32	5,38 % H	—	—
% N	20,68	—	20,34 % N	—
% Cl	31,46	—	—	31,12 % Cl 31,02 % Cl
	100,00			

Es wurde nun auch versucht, das salzsaure Salz zu einem Triamidophenazin zu oxydieren und zwar sowohl in saurer Lösung mit Eisenchlorid, als auch in neutraler Lösung mit Braunstein. In beiden Fällen zeigte sich sofort der Farbenumschlag in Blau (offenbar von einer Indaminbildung herrührend) und in Braunrot, ohne dass es mir jedoch gelang, ein entsprechendes Produkt zur Abscheidung zu bringen.

Trinitrophenylparatoluylamin.



Giesst man eine heisse, alkoholische Lösung von Pikrylchlorid in eine Lösung von überschüssigem Paratoluidin, so scheidet sich sofort ein gelb gefärbter, krystallinischer Körper aus. Derselbe wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit verdünntem Alkohol und Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Orangegelbe, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 165° C.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz stimmt hinlänglich auf die Formel: $C_{13}H_{10}O_6N_4$.

I. 0.264 gr Substanz gaben 0.474 gr Kohlensäure und 0.0813 gr Wasser.

II. 0.1820 gr Substanz gaben 29.1 ccm Stickstoff bei 19° und 744 mm Druck.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
% C	49,05	48.93 % C	—
% H	3.15	3.42 % H	—
% O	30,19	—	—
% N	17,61	—	17,98 % N
	100.00		

Reduktion des Trinitroparatoluylamins.

80 gr Zinnchlorür, gelöst in 300 gr concentrierter Salzsäure, 20 gr Condensationsprodukt. Zinn im Ueberschuss.

Der Nitrokörper mit Eisessig angeschlemmt, wird langsam in das heisse Gemisch eingetragen, wobei er in Lösung geht.

Ist dies geschehen, so wird die Reaktionsmasse eingedampft und mit Salzsäure das Zinndoppelsalz des Reduktionsproduktes ausgefällt. Zur Gewinnung der Base

wird das Doppelsalz in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt.

Aus diesem, etwas concentrierten Filtrat lässt sich heiss das Reduktionsprodukt mit Ammoniak als weisse, blätterig krystallinische Base ausfällen.

Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und wurde zur Analyse aus letzterm umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

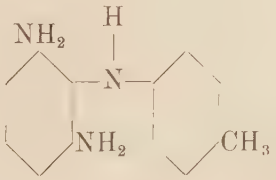
I. 0,097 gr Substanz gaben 0.2608 gr Kohlensäure und 0,0683 gr Wasser.

II. 0.1758 gr Substanz gaben 29 ccm Stickstoff bei 14° und 750 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden:	
für $C_7H_7NH \cdot C_6H_3(NH_2)_2$		I.	II.
% C	73,24	73,42 % C	—
% H	7,05	7,82 % H	—
% N	19,71	—	19,15 % N
	100,00		

Aus dem Ergebnis der Analyse geht hervor, dass sich bei der Reduktion eine Amido- resp. Nitrogruppe abgespalten hat, und zwar ist es die in Parastellung zum Bindestickstoff befindliche Gruppe. Das geht aus der Vergleichung dieses Körpers mit dem aus Dinitrochlorbenzol und Paratoluidin dargestellten Reduktionsprodukt hervor, denn während jenes z. B. bei 116° schmilzt, beginnt sich unser Produkt erst bei ca. 230° zu zersetzen.

Wir erteilen ihm also die Form:



Diacetyldiamidophenyltoluylamin.

Die freie Base wird mit Essigsäureanhydrit übergossen. Sie löst sich hiebei unter starker Wärmeentwicklung auf und beim Abkühlen gesteht die Reaktionsmasse zu einem Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und das Acetylprodukt aus Alkohol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

Es zeigt einen Schmelzpunkt von 221° C.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

I. 0.2237 gr Substanz gaben 0.5634 gr Kohlensäure und 0,1248 gr Wasser.

II. 0.2124 gr Substanz gaben 27.6 ccm Stickstoff bei 18° und 740 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_2N_3$		Gefunden: I.	II.
% C	68,69	68,68 % C	—
% H	6.39	6.20 % H	—
% O	10,78	—	—
% N	14.14	—	14.60 % N
	100.00		

Oxydationsprodukt.

Wird die freie Base in viel Wasser suspendiert, mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, dann erwärmt und Braunstein zugegeben, so färbt sich die Flüssigkeit beim Kochen rotbraun. Es wird dann heiss filtriert und es scheiden sich im Filtrat sofort dunkle, blauschillernde Krystalle des Oxydationsproduktes in zierlichen, kreuzförmigen Gebilden ab.

Das Produkt löst sich in Wasser gar nicht, in Alkohol nur wenig. Mit Schwefelsäure giebt es die charakteristischen Farbenreaktionen.

Zusammenstellung der Resultate.

1) Metadichlorbenzol liefert beim Nitrieren ein Dinitrometadichlorbenzol.

2) Dinitrodichlorbenzol mit wässeriger Ammoniaklösung erhitzt, giebt ein Dinitroamidochlorbenzol:

$$C_6H_2Cl(NO_2)_2NH_2.$$

3) Durch Reduktion des Dinitroamidochlorbenzols mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man das salzsaure Triamidochlorbenzol:

$$C_6H_2 \cdot Cl(NH_2)_3 \cdot HCl.$$

4) Das salzsaure Triamidochlorbenzol verwandelt sich, mit Alkohol und Schwefelsäure versetzt, in ein Sulfat des Triamidochlorbenzols:

$$C_6H_2 \cdot Cl(NH_2)_3 \cdot 2H_2SO_4.$$

5) Dinitrodichlorbenzol oder Dinitroamidochlorbenzol mit alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 150° erhitzt, liefert ein Dinitrodiamidobenzol:

$$C_6H_2(NO_2)_2 \cdot (NH_2)_2.$$

6) Dieses Dinitrodiamidobenzol geht durch Reduktion in das salzsaure Salz des symmetrischen Tetraamidobenzols über:

$$C_6H_2(NH_2)_4 \cdot 4HCl.$$

7) Dinitrodichlorbenzol condensiert sich mit 1 Mol. Anilin in alkoholischer Lösung zu einem Dinitrochlordiphenylamin:

$$C_6H_2 \cdot Cl(NO_2)_2NH \cdot C_6H_5.$$

8) Durch Reduktion dieses Dinitrochlordiphenylamins resultiert das Diamidochlordiphenylamin:

$$C_6H_2 \cdot Cl\,(NH_2)_2\,NH \cdot C_6H_5.$$

9) Essigsäureanhydrit und entwässertes Natriumacetat führen das Diamidochlordiphenylamin in ein Acetylprodukt über:

$$C_6H_2 \cdot Cl\,(NH \cdot CO\,CH_3)_2\,NH \cdot C_6H_5.$$

10) Dinitrodichlorbenzol oder Dinitrochlordiphenylamin mit überschüssigem Anilin erhitzt, bilden ein Dinitrodiphenylmetaphenylendiamin:

$$C_6H_2(NO_2)_2\,(NH \cdot C_6H_5)_2.$$

11) Dieses lässt sich mit Zinnchlorür und Salzsäure in das Diamidodiphenylmetaphenylendiamin überführen:

$$C_6H_2(NH_2)_2\,(NH\cdot C_6H_5)_2.$$

12) Dinitrodichlorbenzol condensiert sich mit 1 Mol. Acetylparaphenylendiamin in alkoholischer Lösung zu dem Acetylparaamidodinitrochlordiphenylamin:

$$C_6H_2Cl(NO_2)_2NH\cdot C_6H_4\cdot NH\,CO\,CH_3.$$

13) Mit Dimetylparaphenylendiamin erhält man unter gleichen Bedingungen ein Dimetylamidodinitrochlordiphenylamin:

$$C_6H_2(NO_2)_2Cl\cdot NH\cdot C_6H_4N(CH_3)_2.$$

14) Dinitrodichlorbenzol condensiert sich mit 1 Mol. Paraphenylendiamin zu einem Amidodinitrochlordiphenylamin:

$$C_6H_2(NO_2)_2Cl\cdot NH\cdot C_6H_4NH_2.$$

15) Dieses mit überschüssigem Paraphenylendiamin erhitzt, liefert ein Dinitrodiamidodiphenylmetaphenylendiamin:

$$C_6H_2(NO_2)_2(NH\cdot C_6H_4NH_2)_2.$$

---

16) Pikrylchlorid und Paraamidoacetanilid condensieren sich zu einem Trinitroacetylamidodiphenylamin:

$$C_6H_2(NO_2)_3NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\,CH_3.$$

17) Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure geht dieses unser Abspaltung der Acetylgruppe in das salzsaure Tetraamidodiphenylamin über:

$$C_6H_2(NH_2)_3NH\cdot C_6H_4NH_2\cdot 3HCl.$$

18) Paratoluidin und Pikrylchlorid bilden ein Trinitrophenylparatoluylamin:

$$C_6H_2(NO_2)_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3.$$

19) Bei der Reduktion dieses Produktes mit Zinnchlorür und Salzsäure spaltet sich eine Amidogruppe ab und es resultiert das Diamidophenylparatoluylamin:

$$C_6H_3(NH_2)_2NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$$

20) Diamidophenylparatoluylamin geht mit Essigsäureanhydrit in ein Diacetyldiamidophenyltoluylamin über:

$$C_6H_3\cdot(NH\cdot CO\,CH_3)_2NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3.$$